

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-249431

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-038156

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 09.03.1994

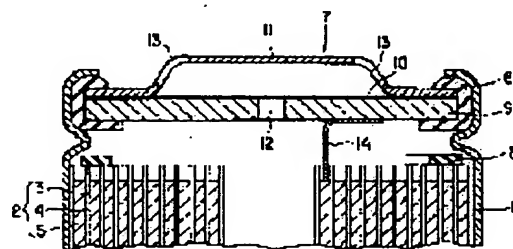
(72)Inventor :  
TAKAMI NORIO  
SATOU ASAKO  
OSAKI TAKAHISA  
HARA YUKIKAZU  
KISHI TAKASHI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To discharge carbon dioxide gas to prevent any fire, and to avoid the explosion of a battery to improve the safety even in the case where a safety valve mechanism is operated in the high temperature environment to blow out the non-aqueous electrolyte by dissolving the carbon dioxide gas of predetermined density in the non-aqueous electrolyte.

**CONSTITUTION:** Carbon dioxide gas at 45° C or more is made to flow into the non-aqueous electrolyte for a predetermined time to saturate the carbon dioxide gas at 0.05mole/l of dissolution quantity, and next, the electrolyte is dissolved at 1.0mole/l to adjust the non-aqueous electrolyte. In the high temperature environment, even in the case where a part of the non-aqueous electrolyte is vaporized, and the internal pressure of the non-aqueous electrolyte battery rises, and an explosion-proof function is operated to blow out the non-aqueous electrolyte from a gas discharging hole 13 of a sealing lid group 7, the carbon dioxide gas is simultaneously discharged to distinguish the fire, and fire of the electrolyte can be prevented.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3512846

[Date of registration] 16.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-249431

(43) 公開日 平成7年(1995)9月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-38156

(22) 出願日 平成6年(1994)3月9日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高見 則雄

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 佐藤 麻子

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 大崎 隆久

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

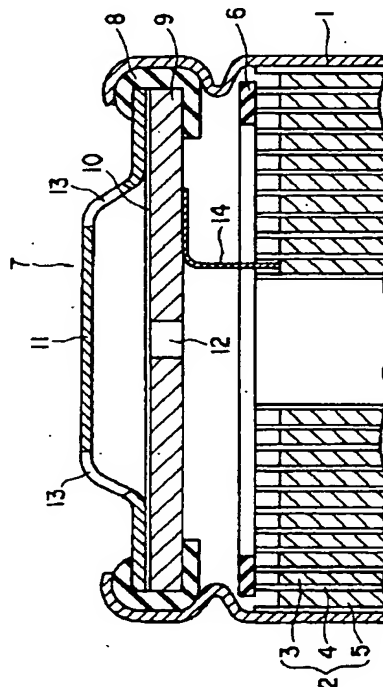
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 特定の引火点の高い有機溶媒を用いることなく高温環境下において安全弁機構が作動して吹き出された非水電解液の引火を防止することが可能な非水電解液電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極3と、負極5と、非水電解液と、安全弁機構7とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液は45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解されていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解液と、安全弁機構とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液は45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解されていることを特徴とする非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液電池に関し、特に非水電解液を改良した非水電解液電池に係わる。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、負極活物質としてリチウムを用いた非水電解質電池は高エネルギー密度電池として注目されている。例えば、正極活物質に二酸化マンガン ( $MnO_2$ )、フッ化炭素  $[(CF_2)_n]$ 、塩化チオニル ( $SOCl_2$ ) 等を用いた一次電池は、既に電卓、時計の電源やメモリのバックアップ電池として多用されている。さらに、近年、VTR、通信機器などの各種の電子機器の小型、軽量化に伴いそれらの電源として高エネルギー密度の二次電池の要求が高まっている。このような要求に対応してリチウムを負極活物質とするリチウム二次電池の研究が活発に行われている。

【0003】 リチウム二次電池は、負極活物質にリチウムを用い、リチウムイオン伝導性電解質として炭酸プロピレン (PC)、1,2-ジメトキシエタン (DM E)、 $\gamma$ -ブチロラクトン ( $\gamma$ -BL)、テトラヒドロフラン (THF) 等の非水溶媒中に  $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$  等のリチウム塩を溶解した非水電解液を用い、正極活物質として主に  $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$  等のリチウムとの間でトポケミカル反応する化合物を用いた構成のものが研究されている。

【0004】 しかしながら、前記構成のリチウム二次電池は現在まだ実用化されていない。この主な理由は、充放電効率が低く、しかも充放電が可能な回数 (サイクル寿命) が短いためである。この原因は、負極のリチウムと非水電解液との反応によるリチウムの劣化によるところが大きいと考えられている。すなわち、放電時にリチウムイオンとして非水電解液中に溶解したリチウムは、充電時に前記非水電解液から析出する際に前記電解液に含まれる非水溶媒と反応して表面が一部不活性化される。その結果、充放電を繰り返していくとデンドライド状 (樹枝状) や小球状にリチウムが析出し、さらにはリチウムが負極の集電体より離脱するなどの現象が生じる。

【0005】 このようなことから、リチウム二次電池に組み込まれる負極としてリチウムを吸蔵・放出する炭素質物、例えばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解気相炭素などを用いることによって、リチウムと非水電解液との反応、さらにはデンドライド析出による負極特

性の劣化を改善することが提案されている。

【0006】 前記炭素質物を含む負極は、炭素質物の中でも主に炭素原子からなる六角網面層が重なった構造 (黒鉛構造) の部分において、前記の層と層との間の部分にリチウムイオンが出入りすることにより充放電を行うと考えられている。このため、リチウム二次電池の負極にはある程度黒鉛構造の発達した炭素質物を用いる必要がある。しかしながら、黒鉛化の進んだ巨大結晶を粉末化した炭素質物を非水電解液中で用いると、非水電解液が分解し、結果として電池の容量及び充放電効率が低くなる。特に、高電流密度で電池を作動させると、容量、充放電効率、放電時の電圧の低下が著しくなる。また、リチウムの吸蔵放出能が劣化し、サイクル寿命が低下するという問題点があった。

【0007】 また、黒鉛化の進んだ炭素繊維においても、粉末にすると非水電解液が分解し、巨大結晶の粉末を用いた場合と同様に、負極としての性能が大幅に低下するなどの問題点を有していた。

【0008】 一方、通常OA機器用として一般に市販されている電池は、室温付近において高性能かつ安全に作動するように設計されている。例えば、現在市販されているあるリチウム二次電池においては、充電時の温度が約0℃～45℃、放電時の温度が約-20℃～60℃の範囲における使用が推奨されている。また、前記電池には内圧上昇による破裂を防止するために内圧が一定値以上になると弁を開放し、脱気を行う安全弁機構が設置されている。

【0009】 しかしながら、前記安全弁機構と、前述したように有機溶媒からなるために引火性を有する非水電解液とを備えたリチウム二次電池を例えばユーザー側の誤使用等により200～300℃の高温環境下で使用すると、前記非水電解液の一部が気化して電池内圧が上昇し、前記安全弁機構が作動し、前記安全弁機構から前記非水電解液が吹き出す。この時、吹き出した非水電解液は前記温度で引火するため、前記二次電池が爆発するという問題点があった。また、負極活物質としてリチウムを用いた場合には前述したリチウムデンドライトが前記非水電解液と共に前記安全弁機構から放出されるため、前記リチウムデンドライトが発火すると共に前記非水電解液に引火して同様に前記二次電池が爆発するという問題点があった。

【0010】 そこで、前記リチウム二次電池の非水電解液として前述した有機溶媒よりも引火点の高い有機溶媒を用いることにより、高温環境下において前記安全弁機構が作動して吹き出された非水電解液の引火を防止することが行われている。しかしながら、前記引火点の高い有機溶媒からなる非水電解液を備えた二次電池は、サイクル寿命や容量などの電池特性が劣化するという問題点があった。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来の問題を解決するためになされたもので、特定の引火点の高い有機溶媒を用いることなく高温環境下において安全弁機構が作動して吹き出された非水電解液の引火を防止することが可能な非水電解液電池を提供しようとするものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極と、負極と、非水電解液と、安全弁機構とを備えた非水電解液電池において、前記非水電解液は45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解されていることを特徴とする非水電解液電池である。

【0013】以下、本発明に係わる非水電解液電池（例えばリチウム二次電池）を図1を参照して詳細に説明する。例えばステンレスからなる有底円筒状の容器1には、電極群2が収納されている。前記電極群2は、正極3、セパレータ4及び負極5をこの順序で積層した帯状物を前記セパレータ4が外側に位置するように渦巻き状に巻回した構造になっている。前記セパレータ4は、例えば合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルムから形成されている。なお、前記電極群2の外周に配置された前記セパレータ4の部分には図示しない切欠部が形成され、前記容器1と前記切欠部から露出した前記負極5と電気的に接触している。前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙6は、前記容器1内の前記電極群3の上方に載置されている。

【0014】防爆機能および端子を兼ねる封口蓋群7は、前記容器1の上端開口部に絶縁ガスカート8を介してカシメ固定されている。前記封口蓋群7は、前記電極群2と対向して配置された内部蓋体9と、前記内部蓋体9上に弁膜10を介して配置され、前記内部蓋体9上に周縁部が溶接された帽子形の外部蓋体11とから構成されている。前記内部蓋体9および前記外部蓋体11には、それぞれガス抜き孔12、13が開口されている。前記弁膜10は、アルミニウム箔と樹脂層とを積層して形成されている。正極リード14は、一端が前記電極群2の正極3に接続され、他端が前記封口蓋群7の前記内部蓋体9の下面に接続されている。

【0015】このような構成の二次電池において前記容器1内にガスが発生して電池内圧が上昇すると、前記ガスが前記防爆機能および端子を兼ねる封口蓋群7の前記内部蓋体9のガス抜き孔12を通して前記弁膜10に圧力を加え、これを破断し、前記ガスが前記弁膜10の破断箇所及び前記外部蓋体11のガス抜き孔13を通して外部に放出されるため、破裂が防止される。

【0016】次に、前記正極3、前記負極5、前記非水電解液及び前記封口蓋群7の防爆機能の構成について具体的に説明する。

#### 1) 正極の構成

前記正極3は、例えば活物質に導電剤および結着剤を適当な溶媒に懸濁し、この懸濁物を集電体に塗布、乾燥して薄板状にすることにより作製される。

【0017】前記活物質は、例えばポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物、リチウム含有コバルト化合物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含むバナジウム酸化物などの種々の酸化物や、二硫化チタンまたは二硫化モリブデンなどのリチウム含有カルコゲン化合物等を挙げることができる。中でもリチウムコバルト酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）、リチウムニッケル酸化物（ $\text{LiNiO}_2$ ）、リチウムマンガ酸化物（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ ）は、高電圧が得られるために好ましい。

【0018】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVD）、エチレンプロピレンジエンモノマ、スチレンブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0019】前記集電体としては、例えば厚さが10～40 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

#### 2) 負極の構成

前記負極5としては、例えばリチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物又はカルコゲン化合物を含むもの、軽金属からなるもの等を挙げることができる。中でも、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物又はカルコゲン化合物を含む負極は、前記二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するために好ましい。

【0020】前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物としては、例えばコークス、炭素繊維、熱分解気相炭素質物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素繊維又はメソフェーズ球状カーボンの焼成体などを挙げることができる。中でも、2500℃以上で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維又はメソフェーズ球状カーボンが電極容量が高くなるために好ましい。

【0021】前記炭素質物は、特に示差熱分析で700℃以上に発熱ピーク、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、X線回折による黒鉛構造の（101）回折ピーク（ $P_{101}$ ）と（100）回折ピーク（ $P_{100}$ ）の強度比 $P_{101}/P_{100}$ が0.7～2.2の範囲にあることが好ましい。このような炭素質物を含む負極はリチウムイオンの急速な吸蔵・放出ができるため、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0022】前記リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、二硫化チタン（ $\text{TiS}_2$ ）、二硫化モリブデン（ $\text{MoS}_2$ ）、セレン化ニオブ（ $\text{NbSe}_2$ ）などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、前記二次電池の電圧は低下

するものの前記負極の容量が増加するため、前記二次電池の容量が向上される。更に、前記負極はリチウムイオンの拡散速度が大きいので、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0023】前記軽金属としては、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などを挙げることができる。

### 3) 非水電解液の構成

前記容器内に収容される前記非水電解液は非水溶媒に電解質を溶解した組成を有し、45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解されている。

【0024】前記非水電解液中に炭酸ガスが45℃における炭酸ガスの飽和溶解度を越えて溶解されていると、前記二次電池の使用温度のわずかな上昇により前記防爆機能が作動するため、実用上不都合が生じる。前記非水電解液中の炭酸ガスの溶解量は非水溶媒の種類によっても異なるが、約0.01モル/l～0.2モル/lの範囲に設定される。

【0025】前記非水電解液中には、例えば、以下に示す(1)及び(2)の方法により45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスを溶解させることができる。

(1) 45℃以上に加熱された非水溶媒に炭酸ガスをバブリングさせることにより前述した濃度の炭酸ガスを前記非水溶媒に溶解する。

【0026】前記非水溶媒の加熱温度は50℃～110℃の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。前記温度が50℃未満になると、炭酸ガスの溶解量が多くなるため、使用温度の変動による電池の内圧上昇が生じやすくなり、使用温度の変動が比較的大きい場合には実用上不都合が生じる恐れがある。一方、前記温度が110℃を越えると、炭酸ガスの溶解量が少なくなるため、前記防爆機能の作動時に十分な量の炭酸ガスが放出されない恐れがある。より好ましい温度は55℃～80℃の範囲である。

【0027】前記バブリングは、炭酸ガスが前記非水溶媒中に飽和されるまで行うが、通常、10分～1時間程度行われる。

(2) 室温(25℃)において炭酸ガスを十分に非水電解液に通気することによって炭酸ガスを前記非水電解液に飽和させた後、この非水電解液を希釈することにより45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解された非水電解液を調製する。

【0028】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)などの環状カーボネート、例えばジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート、ジメトキシエタン(DME)やジエトキシエタン(DEE)などの鎖状エーテル、テトラヒドロフラン

(THF)や2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)などの環状エーテルやクラウンエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)などの脂肪酸エステル、アセトニトリル(AN)などの窒素化合物、スルホラン(SL)やジメチルスルホキシド(DMSO)などの硫黄化合物などから選ばれる少なくとも1種を用いることができる。中でも、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも1種からなるものや、EC、PC、 $\gamma$ -BLから選ばれる少なくとも1種とDMC、MEC、DEC、DME、DEE、THF、2-MeTHF、ANから選ばれる少なくとも1種とからなる混合溶媒を用いることが望ましい。また、負極に前記リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含むものを用いる場合に、前記負極を備えた二次電池のサイクル寿命を向上させる観点から、ECとPCと $\gamma$ -BL、ECとPCとMEC、ECとPCとDEC、ECとPCとDEE、ECとAN、ECとMEC、PCとDMC、PCとDEC、またはECとDECからなる混合溶媒を用いることが望ましい。

【0029】前記電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩を挙げることができる。中でもLiPE<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を用いると、導電性や安全性が向上されるために好ましい。

【0030】前記電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.1モル/l～3.0モル/lの範囲にすることが好ましい。

### 4) 防爆機能の構成

前記防爆機能の作動圧は5kg/cm<sup>2</sup>～20kg/cm<sup>2</sup>の範囲にすることが望ましい。

### 【0031】

【作用】本発明に係る防爆機能を有する非水電解液電池は、45℃における炭酸ガスの飽和溶解度以下の濃度の炭酸ガスが溶解された非水電解液を備える。このような電池が例えば誤使用等により200～300℃の高温環境下におかれると、前記非水電解液の一部が気化すると共に前記炭酸ガスの前記非水電解液に対する溶解度が減少するために前記炭酸ガスが前記非水電解液から放出される。その結果、前記電池の内圧が上昇して前記防爆機能が作動し、前記非水電解液が吹き出す、同時に消火作用を有する炭酸ガスが放出されるため、前記非水電解液の引火を防止することができ、前記電池の爆発を回避できる。

【0032】一方、前記非水電解液電池は温度上昇により炭酸ガスが発生し、内圧が上昇するため、急激な非水電解液の気化による内圧上昇前に前記防爆機能を作動さ

せることができる。その結果、開放された防爆機能から気化した非水電解液が放出されるため、高温時の急激なガス噴出が解消され、非水電解液の引火や着火を防止することが可能になる。

【0033】また、前記非水電解液中の炭酸ガスの濃度を45℃における飽和溶解度以下にすることによって、前記非水電解液電池の通常使用温度である室温付近の使用においては急激な内圧上昇が生じないため、実用的である。

【0034】更に、前記炭酸ガスが溶解された非水電解液と、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物を含む負極とを備えたリチウム二次電池は、充放電効率を向上することができ、かつサイクル寿命を向上することができる。これは、前記非水電解液は前記負極の表面に非水電解液を還元分解する有機皮膜が成長するのを抑え、前記負極の表面には非水電解液の還元分解を抑制する導電性の高い皮膜が形成されるため、前記負極のリチウムイオンの吸蔵・放出の可逆性が向上されることによると考えられる。

【0035】また、前記炭酸ガスが溶解された非水電解液は、正極活物質であるリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )や、リチウムニッケル酸化物( $\text{LiNiO}_2$ )、あるいはリチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )により酸化分解されず、しかもこのような酸化物を含む正極を備えたリチウム二次電池は前述したように高電圧が得られるため、前記正極と、前記非水電解液とを備えたリチウム二次電池は、前記正極の充放電効率を向上することができ、かつサイクル寿命を向上することができる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明を前述した図1に示す円筒形リチウムイオン二次電池を参照して詳細に説明する。

#### 実施例1

まず、リチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )粉末91重量%をアセチレンブラック3.5重量%、グラファイト3.5重量%およびエチレンプロピレンジエンモノマ粉末2重量%とトルエンを加えて混合し、アルミニウム箔(30 $\mu\text{m}$ )集電体に塗布した後、プレスすることにより正極を作製した。

【0037】一方、メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズピッチ炭素繊維をアルゴン雰囲気下、1000℃で炭素化した後、平均繊維長30 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径11 $\mu\text{m}$ 、粒度1~80 $\mu\text{m}$ で90体積%が存在するように、かつ粒径0.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を少なく(5%以下)なるように適度に粉碎した後、アルゴン雰囲気下で3000℃にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0038】得られた炭素質物は、平均繊維長25 $\mu\text{m}$ 、平均繊維径8 $\mu\text{m}$ の黒鉛化炭素繊維粉末であり、粒度分布で1~80 $\mu\text{m}$ に90体積%以上が存在し、粒径

が0.5 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布は0体積%であった。 $\text{N}_2$ ガス吸着BET法による比表面積は、3 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。粉末の形状は粒状であった。また、X線回折による強度比( $P_{101}/P_{100}$ )の値は1.5であり、平均面間隔( $d_{002}$ )は0.3366nmであった。更に、示差熱分析による発熱ピークは810℃であった。

【0039】次いで、前記炭素質物96.7重量%をスチレンブタジエンゴム2.2重量%とカルボキシメチルセルロース1.1重量%と共に混合し、これを集電体としての銅箔に塗布し、乾燥することにより負極を作製した。

【0040】前記正極、ポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータおよび前記負極をそれぞれこの順序で積層した後、前記負極が外側に位置するように渦巻き状に巻回して電極群を作製した。

【0041】さらに、非水溶媒としてのエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)およびジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比率40:20:40)に60℃で炭酸ガスを30分間流すことにより前記混合溶媒に炭酸ガスを飽和させた。前記非水溶媒の重量変化から炭酸ガスの溶解量は約0.05モル/lであった。この溶解量は45℃における飽和溶解度よりも少ない。ひきつづき、電解質としてのビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ]を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解させて非水電解液を調製した。

【0042】前記電極群及び前記電解液をステンレス製の有底円筒状容器内にそれぞれ収納して前述した図1に示す円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。

#### 実施例2

以下に示す非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0043】非水溶媒としてのエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)の混合溶媒(混合体積比率50:10:40)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としての六フッ化リン酸リチウム( $\text{LiPF}_6$ )を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 実施例3

以下に示す非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0044】非水溶媒としてのエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びアセトニトリル(AN)の混合溶媒(混合体積比率40:20:40)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としてのホウフッ化リチウム(Li

BF<sub>4</sub>)を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 実施例4

以下に示す非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0045】非水溶媒としてのエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、メチルエチルカーボネート(MEC)及びジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比率40:10:40:10)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 実施例5

非水溶媒としてのγ-ブチロラクトン(γ-BL)、エチレンカーボネート(EC)及びプロピレンカーボネート(PC)の混合溶媒(混合体積比率50:15:35)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、実施例と同様な電解質を溶解して調製した非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

#### 実施例6

以下に示す炭素質物、非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0046】まず、メソフェーズピッチを原料とした炭素繊維をアルゴン雰囲気下、1000℃で炭素化した後、平均繊維長20μm、平均繊維径7μm、粒度1~80μmで90体積%が存在するように、かつ粒径0.5μm以下の粒子を少なく(5%以下)なるように適度に粉砕することにより炭素質物を製造した。

【0047】得られた炭素質物のN<sub>2</sub>ガス吸着BET法による比表面積は、5m<sup>2</sup>/gであった。また、X線回折による強度比(P<sub>101</sub>/P<sub>100</sub>)の値は0であり、平均面間隔(d<sub>002</sub>)が0.360nmであった。更に、示差熱分析による発熱ピークは690℃であった。

【0048】一方、非水溶媒としてのγ-ブチロラクトン(γ-BL)、エチレンカーボネート(EC)及びジエトキシエタン(DEE)の混合溶媒(混合体積比率20:50:30)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 実施例7

非水溶媒としてプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)及び2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)の混合溶媒(混合体積比率30:50:20)を用いた以外、実施例6と同様な非水電解液を調製し、実施例6と同様なリチウム二次電池を

組み立てた。

#### 実施例8

非水溶媒としてγ-ブチロラクトン(γ-BL)、エチレンカーボネート(EC)及びアセトニトリル(AN)の混合溶媒(混合体積比率20:50:30)を用いた以外、実施例6と同様な非水電解液を調製し、実施例6と同様なリチウム二次電池を組み立てた。

#### 実施例9

非水溶媒としてエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及びジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合体積比率20:30:50)を用いた以外、実施例6と同様な非水電解液を調製し、実施例6と同様なリチウム二次電池を組み立てた。

#### 実施例10

負極に二硫化チタン(TiS<sub>2</sub>)を用い、かつ以下に示す非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0049】非水溶媒としてのγ-ブチロラクトン(γ-BL)、エチレンカーボネート(EC)及びアセトニトリル(AN)の混合溶媒(混合体積比率20:50:30)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としてのビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 実施例11

負極としてアルミニウムマンガン合金を用いた以外、実施例2と同様なリチウム二次電池を組み立てた。

#### 実施例12

以下に示す正極、負極、非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0050】まず、前記リチウムコバルト酸化物の代りにリチウムマンガン酸化物(LiMnO<sub>2</sub>)を用いて実施例1と同様な方法により正極を作製した。リチウム金属からなる負極を作製した。

【0051】非水溶媒としてのエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)及び2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)の混合溶媒(混合体積比率30:20:50)に実施例1と同様な方法により炭酸ガスを飽和させた後、電解質としての六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)を前記混合溶媒に1.0モル/l溶解して非水電解液を調製した。

#### 比較例1

実施例1と同様な非水溶媒、電解質を用い、炭酸ガスが溶解していない非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

#### 比較例2

実施例2と同様な非水溶媒、電解質を用い、炭酸ガスが



溶解していない非水電解液を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

#### 比較例3

実施例6と同様な非水溶媒、電解質を用い、炭酸ガスが溶解していない非水電解液、実施例6と同様な炭素質物を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

#### 比較例4

実施例12と同様な非水溶媒、電解質を用い、炭酸ガスが溶解していない非水電解液、実施例12と同様な正極及び負極を用いた以外、実施例1と同様な構成で前述した図1に示すリチウム二次電池を組み立てた。

【0052】得られた本実施例1～11および比較例1～3の14種類のリチウム二次電池について、充電電流0.5Aで4.2Vまで3時間充電をし、2.7Vまで\*

10

\*0.5Aの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量を測定した。また、実施例12及び比較例4のリチウム二次電池については、0.5Aの電流で3.5Vまで充電し、0.5Aの電流で2.0Vまで放電する充放電を繰り返し行い、各電池の放電容量を測定した。測定された放電容量からサイクル数（放電容量が初容量の70%に到達したサイクル数）を求め、このサイクル数と初容量を下記表1に示す。

【0053】また、得られた本実施例1～12および比較例1～4の16種類のリチウム二次電池について、250℃の高温のホットプレートに放置し、防爆機能作動後、外部蓋体11のガス抜き孔13から吹き出した非水電解液への引火の有無を調べ、その結果を下記表1に併記する。

【0054】

【表1】

表1

	電池初容量 (mAh)	サイクル 寿命(回)	引火の 有無	非水溶媒の組成
実施例1	880	720	なし	EC/PC/DEC
実施例2	920	730	なし	EC/PC/MEC
実施例3	900	650	なし	EC/PC/AN
実施例4	900	700	なし	EC/PC/MEC/DEC
実施例5	850	600	なし	γ-BL/EC/PC
実施例6	780	500	なし	γ-BL/EC/DEE
実施例7	800	500	なし	PC/EC/2-MeTHF
実施例8	800	550	なし	γ-BL/EC/AN
実施例9	900	500	なし	EC/PC/DMC
実施例10	700	1000	なし	γ-BL/EC/AN
実施例11	950	400	なし	EC/PC/DMC
実施例12	1000	300	なし	EC/PC/2-MeTHF
比較例1	780	500	引火	EC/PC/DEC
比較例2	800	500	引火	EC/PC/DMC
比較例3	600	300	引火	γ-BL/EC/DEE
比較例4	900	200	引火	EC/PC/2-MeTHF

【0055】表1から明らかなように、30℃で炭酸ガスを飽和させた非水電解液を備えた実施例1～12の二次電池は、電池初容量及びサイクル寿命などの電池特性が優れ、かつ高温時に前記ガス抜き孔13から吹き出した非水電解液への引火はなかった。これに対し、炭酸ガスを含まない非水電解液を備えた比較例1～4の二次電池は、電池初容量及びサイクル寿命などの電池特性が劣り、かつ高温時に前記ガス抜き孔13から吹き出した非水電解液に引火した。

【0056】なお、前記実施例では前記電池の容器内に収納する電極群として渦巻き形のものをを用いたが、正極、セパレータおよび負極をこの順序で複数積層した形

態にしてもよい。

40

【0057】前記実施例では円筒形リチウム二次電池に適用した例を説明したが、角形リチウム二次電池にも同様に適用できる。前記実施例では二次電池に適用した例を説明したが、一次電池にも同様に適用できる。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、高温環境下において安全弁機構が作動して吹き出された非水電解液の引火を防止できる安全性の高い非水電解液電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

50

【図1】本発明に係わる円筒型リチウム二次電池を示す



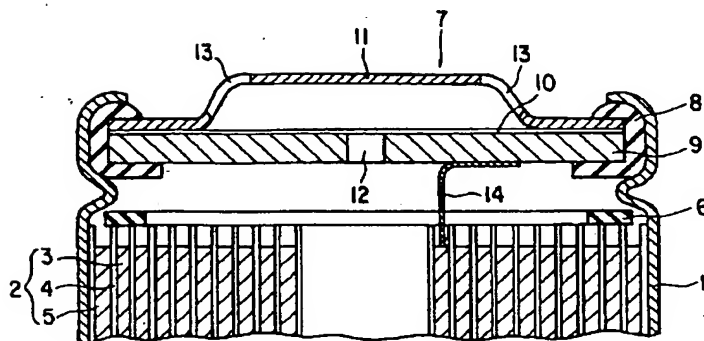
13

14

部分断面図。  
【符号の説明】

1…容器、2…電極群、3…正極、5…負極、7…防爆  
機能及び端子を兼ねる封口蓋群。

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 原 亨和

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 岸 敬

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内